

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05078810 A**

(43) Date of publication of application: **30.03.1993**

(51) Int. Cl **C23C 4/08**  
**C23C 4/18**

(21) Application number: **03316290**  
(22) Date of filing: **29.11.1991**  
(30) Priority: **18.12.1990 JP 02411305**

(71) Applicant: **mitsubishi heavy ind ltd**  
(72) Inventor: **shigemura sadato**  
**imai tetsuya**  
**funada toru**

### (54) PRODUCTION OF HYDROGEN SEPARATING MEMBRANE

(57) Abstract:

PURPOSE: To simply produce a hydrogen separating membrane having excellent hydrogen passibility and no defect.

CONSTITUTION: A ceramic or metal porous body is

used as a base material and a Pd or Pd alloy film is formed on the surface of the base material by plasma spraying under reduced pressure or the Pd or Pd alloy film is formed and the surface of the film is melted by heating with laser beams. Ceramics is further sprayed on the surface of the porous body, a Pd or Pd alloy film is formed and heat treatment is carried out at a high temp.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-78810

(43)公開日 平成 5 年(1993) 3 月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	4/08	6919-4K		
	4/18	6919-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平3-316290	(71)出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号
(22)出願日	平成 3 年(1991)11月29日	(72)発明者	重村 貞人 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
(31)優先権主張番号	特願平2-411305	(72)発明者	今井 哲也 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
(32)優先日	平 2 (1990)12月18日	(72)発明者	船田 徹 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 光石 俊郎 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 水素分離膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 欠陥がなく水素透過性能に優れる水素分離膜を簡易に製造できる方法を提供する。

【構成】 セラミック多孔体あるいは金属多孔体を基材とし、この基材表面に減圧プラズマ溶射法によりパラジウムあるいはパラジウム合金からなる膜を形成する。また、パラジウムあるいはパラジウム合金からなる膜を形成した後、当該膜の最表面をレーザービームにより加熱溶融する。さらに、金属多孔体表面にセラミクスを溶射した後、パラジウムあるいはパラジウム合金からなる膜を形成し、その後高温加熱処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック多孔体あるいは金属多孔体を基材とし、この基材表面に減圧プラズマ溶射法によりパラジウムあるいはパラジウム合金からなる膜を形成することを特徴とする水素分離膜の製造方法。

【請求項2】 セラミック多孔体あるいは金属多孔体を基材とし、この基材表面に減圧プラズマ溶射法によりパラジウムあるいはパラジウム合金からなる膜を形成した後、当該膜の最表面をレーザービームにより加熱、熔融させて無気孔膜を形成することを特徴とする水素分離膜の製造方法。

【請求項3】 金属多孔体を基材とし、この基材表面にセラミックスを溶射した後、減圧プラズマ溶射法によりパラジウムあるいはパラジウム合金からなる膜を形成し、その後高温加熱処理して上記膜を無欠陥膜とすることを特徴とする水素分離膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水素分離膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、燃料電池の開発が盛んに行われており、その中でも各種ガス、例えば $\text{CH}_4$ 等のガスから触媒を用いた改質反応により水素ガスを製造し、このガスを燃料として発電するシステムが開発されている。そして、この様な炭化水素系ガスを改質して水素ガスを製造する新しい方法として、反応管内に、水素のみを選択的に透過するパラジウムあるいはパラジウム合金からなるPd系膜を設置して、該Pd系膜を介して反応系外に生成した水素を除去しながら反応させるメンブレンリアクタが提案されている。そして、水素を分離する方法としては、セラミックあるいは金属製の多孔体チューブの表面に上述したPd系膜をめっき法により形成し、多孔体チューブ内側の混合ガスより水素を分離して多孔体チューブ及びPd系膜を通過して水素を分離する方法が提案されている。

【0003】また、省エネルギー形分離技術としても、水素を含有する混合ガス中から水素を分離して99.9%以上の高純度の水素を得る方法が注目を集めており、この方法にもPdを主体とする膜が使用される。

【0004】かかる膜は、従来、Pd、Pdを主体とする合金を伸延して薄膜とすることによって製造され、支持棒で支持して使用されていた。しかし、かかる伸延法によって得られる膜の厚みの下限には限界がある。また、この膜は支持棒で支持して使用されるため、このような支持方法に耐えるだけの機械的強度を付与する必要があり、あまり薄い膜を使用すると使用中に膜が破損し易い。

【0005】また、水素分離膜として、セラミック等無機質材料からなる多孔体の表面にPdを含有する薄膜を

形成させた膜が提案されている。

【0006】さらに、その他、セラミック等無機質材料に代え、微細な孔を有する金属多孔体の表面にPdを含有する薄膜を形成させた水素分離膜が提案されている。

【0007】そしてこの金属多孔体の製造方法としては、

発泡（多孔質）金属をプレス成形し細孔径を制御したもの、

粒径の小さい金属微粉末を焼結成形したもの、

化学反応により除去可能な粉末を金属粉末に混合又は溶融した金属に添加した後、粉末を化学反応により除去し、細孔を生成させたもの、  
等が提案、採用されている。

【0008】しかしながら、多孔体チューブにPd系膜をめっき法により形成する場合には、以下のような問題点がある。

【0009】（1）セラミックあるいは金属多孔体（主としてステンレス鋼）へ、水素分離膜としてのPdあるいはPd合金をめっきするのに、非常に複雑な工程を必要とする。

【0010】（2）無数の微細な穴を有する基材表面に無欠陥のPd系膜を形成するのは非常に困難であり、且つ不良品が出やすく歩留りが悪い。

【0011】（3）無欠陥のPd系膜を形成するためには膜厚を厚くする必要があり、この結果、水素透過性能が低下して十分な性能を発揮せず効率が非常に悪い。

【0012】（4）めっき法では湿式で且つ有害な処理薬品を使用するため、公害対策を必要とする。

【0013】（5）Pd合金の場合、例えばPd-Cu合金を例にとると、Pdめっき後Cuめっきを行うかCuめっき後Pdめっきを行うかした後真空中で加熱拡散処理を行って合金化する方法が採用される。この場合、多孔体が金属の場合はPdとCuとの拡散合金と共に基材の金属、例えばステンレス鋼の場合であれば、Fe、Ni、Cr等の元素がPd、Cu等と一緒に拡散合金化してしまい、水素分離性能が低下する。

【0014】（6）湿式法で行うため多孔体内の微細孔に処理液が残留し触媒あるいは多孔体（金属）に悪影響を与える可能性がある。

【0015】また、その他、従来の水素分離膜の製造方法には次のような問題がある。

【0016】（a）Pdを伸延法により薄くする方法は60～100 $\mu\text{m}$ 程度の比較的厚いものを使用せねばならず、高価なPdの使用量が増大し、また、水素の透過速度が小さい。

【0017】（b）セラミック等無機質材料からなる多孔体担体にPdを含有する薄膜を形成させた水素分離膜は、担体が脆性材料であり、機械的強度、振動、衝撃等に弱い担体を破損しないように保持することが困難であり、特別な容器や支持法の設計を必要とする、

高度が高いため加工性が悪く、長尺のパイプ状の担体を得ることが難しく、設計の自由度も小さい、溶接ができないためシール部の構造が複雑になる、という欠点を有する。

【0018】(c)セラミック等無機質材料にかえ、多孔質金属の担体にPdを含有する薄膜を形成させてなる水素分離膜は、提案されている多孔質金属担体の製造方法として、前述した3つの方法が提案されているが何れも加工性が悪く薄肉で長尺のパイプを製造することが難しく、製造できるとしても耐圧強度を大きくするためには厚肉が必要で通気抵抗が大きくなり、水素分離膜の担体として適さない。

【0019】(d)また、多孔質金属の担体に直接Pdを含有する薄膜を形成させた水素分離膜は、500℃以上の高温で長時間使用することによりPdを含有する薄膜と多孔質金属担体との拡散反応により水素透過性が低下するという問題がある。

【0020】(e)さらに、セラミック等無機質材料の担体にPd合金膜、例えば、Pd-Ag合金膜等を容易に形成させる方法として、担体の表面にPd、Agを別々に形成後合金化処理、例えば、800℃×5時間の加熱処理を行う方法があるが、多孔質金属を担体とした場合には上記(d)項と同様の拡散反応により健全なPd合金膜を形成することが困難である。

【0021】本発明はこのような事情に鑑み、欠陥がなく、水素透過性能に優れる水素分離膜を簡易に製造できる方法を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する本発明に係る水素分離膜の製造方法は、セラミック多孔体あるいは金属多孔体を基材とし、この基材表面に減圧プラズマ溶射法によりパラジウムあるいはパラジウム合金からなる膜を形成することを特徴とする。

【0023】また、セラミック多孔体あるいは金属多孔体を基材とし、この基材表面に減圧プラズマ溶射法によりパラジウムあるいはパラジウム合金からなる膜を形成した後、当該膜の最表面をレーザービームにより加熱溶融させて無気孔膜を形成することを特徴とする。

【0024】さらに、金属多孔体を基材とし、この基材表面にセラミックスを溶射した後、減圧プラズマ溶射法によりパラジウムあるいはパラジウム合金からなる膜を形成し、その後高温加熱処理して上記膜を無気孔膜とすることを特徴とする。

【0025】

【作用】減圧プラズマ溶射法によると、使用する材料を予め準備するので任意の組成を選定することができ、基材との拡散合金層を形成しない。また、溶射前にスパッタクリーニングでき且つ高速で溶融粒子(液滴)が基材に衝突するため、形成した膜と基材との密着性に優れる。また、無酸素雰囲気中で溶射されるため、溶射材料の

酸化がなく、高純度の皮膜が形成でき且つ溶射粒子(液滴)が高速なため気孔が発生しない。さらに、ドライプロセスであるので、公害対策が不必要であり、微細孔中への残留物による触媒性能劣化、金属多孔体の腐食等の二次的課題がない。

【0026】前述した減圧プラズマ溶射法によっても、ガス分離効率を向上させることにより発電能力を計るために、チューブ内外の差圧を大きくする場合にはガス漏れが生じることがある。そこで、レーザービームにより膜表面を瞬間加熱することにより、基材と反応することなくガス漏れのさらに生じにくい分離膜を形成するのが有効である。この方法によると、最表面のみ溶融し、溶射皮膜の大半は未溶融であるため、未溶融部の溶射皮膜そのものが多孔質であり、ガス透過性能が極めて優れている。

【0027】金属多孔体上に水素分離膜を溶射する場合、金属多孔体表面の細孔径が非常に小さい場合(10μm以下)には、Pd及びPd合金を単に減圧プラズマ溶射で被覆することにより作製可能であるが、金属多孔体表面の細孔径が大きい場合又はこの上にバリアコーティングとしてセラミックスを溶射した場合には、薄膜で無気孔の皮膜を得ることが困難である。しかし、本発明では最終的に高温に加熱してシンター現象を生じさせ、無気孔皮膜とすることができる。即ち、バリアコーティングとしてセラミックスをアンダーコーティングした後、減圧プラズマ溶射法によりPdあるいはPd合金の膜を形成すると、当該膜の微小な欠陥を最加熱による溶融あるいはシンター現象により無欠陥とすることができる。よって、多少水素分離膜として溶射した皮膜に欠陥が存在しても加熱により欠陥を皆無とすることができるため膜の厚さが最小限にでき、水素透過性能を向上させることができる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0029】(実施例1)触媒を充填した金属多孔体チューブ内にCH<sub>4</sub>ガスを通し高温加熱によりH<sub>2</sub>ガスを製造するプロセス、即ちメンブレンリアクタにおける水素分離膜作製にあたり本発明方法を採用した。外径20mmφ(チューブ厚0.2mm)、長さ300mmのSUS316製金属多孔体(孔の平均径約5μm)外表面に水素分離膜としてのPd膜を減圧プラズマ溶射により形成した。即ち、金属多孔体本体を真空チャンバ内の回転装置に取付けた後チャンバ内を1×10<sup>-2</sup>mbarまで真空引きし、引き続きArを導入し100mbarにてスパッタクリーニングを行い基材表面を清浄化した後、更にArを導入して圧力60mbar、プラズマ出力35KwでPdを溶射した。溶射膜厚としては、水素透過係数を考慮し目標を10μmとした。

【0030】溶射後、試作Pdコーティングチューブについて次の解析、評価を実施した。

【0031】(1) 通気性評価；チューブ内に窒素ガス圧 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけ気密試験を実施した結果、ガス漏れは全く生じなかった。

【0032】(2) 水素透過性評価；各種膜の水素透過性を評価した結果を図1に示す。同図より、実施例1の膜の水素透過性は、従来より実施しているめっき法による膜（比較例1）と比較して優れた透過性能を有することがわかる。

【0033】(3) 皮膜調査；水素透過性試験実施後チューブ断面組織を観察した結果、本実施例では、目標の膜厚 $10\mu\text{m}$ に対し、基材表面に約 $8\mu\text{m}$ のPd膜が形成されていた。すなわち、本発明方法では、Pd皮膜が基材の表面を主体に形成され、基材内部には $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度しか浸透していないことがわかった。一方、従来のめっき法では基材表面から $10\mu\text{m}$ 内部までPdが浸透析出している。つまり、めっき法では目標 $10\mu\text{m}$ に対し、表面のPd膜は $10\mu\text{m}$ でも内部に更に約 $10\mu\text{m}$ のPdが存在していることになるので、図1に示す如く水素透過速度が低下する原因となる。

【0034】(実施例2) 実施例1と同様に、水素分離膜を製造するにあたり、本発明方法を採用した。外径 $20\text{mm}\phi$ （チューブ厚 $0.2\text{mm}$ ）、長さ $300\text{mm}$ のSUS316製金属多孔体（孔の平均径約 $5\mu\text{m}$ ）外表面に水素分離膜としての $80\text{Pd}-20\text{Ag}$ 合金膜を減圧プラズマ溶射により形成した。即ち、金属多孔体本体を真空チャンパ内の回転装置に取付けた後チャンパ内を $1\times 10^{-2}\text{mbar}$ まで真空引きし、引き続きArを導入し $100\text{mbar}$ にてスパッタクリーニングを行い基材表面を清浄化した後更にArを導入し圧力 $80\text{mbar}$ 、プラズマ出力 $45\text{Kw}$ で $80\text{Pd}-20\text{Ag}$ 合金を溶射した。溶射膜厚としては、水素透過速度を考慮し目標を $10\mu\text{m}$ とした。

【0035】溶射後、試作Pd-Ag合金膜コーティングチューブについて次の解析、評価を実施した。

【0036】(1) 通気性評価；チューブ内に窒素ガス圧 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけ気密試験を実施した結果、ガス漏れは全く生じなかった。

【0037】(2) 水素透過性評価；本実施例の膜の水素透過性は図1の実施例2に示すように、従来より実施しているめっき法（比較例1）と比較すると優れた透過性能を有することがわかる。

【0038】(3) 皮膜調査；水素透過性試験実施後チューブ断面組織を観察した結果、本実施例によるPd-Ag合金膜は表面に目標の膜厚 $10\mu\text{m}$ に対し約 $8\mu\text{m}$ であった。又、合金状態を確認するため、皮膜表面よりX線回析、断面EPMA解析を行った結果、PdとAgは完全に合金化していると共に結晶構造からも固溶体構造であることが確認された。なお、皮膜の生成状況については、実施例1と同様、基材表面への成膜が主体であり基材内部への浸透は極僅かであった。

【0039】(実施例3) 実施例1と同様な金属多孔体

に同一の条件で、厚さ $30\mu\text{m}$ のPd溶射膜を形成した。溶射膜厚を $30\mu\text{m}$ としたのは、ガス分離効率を向上させるため、チューブ内外の差圧を上昇させる目的である。溶射後、このPd溶射コーティングチューブについて通気性評価を行った。ガス分離効率の向上による発電能力向上のため、チューブ内に窒素ガス圧 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけたところ、 $0.5\sim 1.0\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{min.}$ の漏れがあった。このPdコーティングチューブ外表面を、出力 $500\text{W}$ 、ビーム径 $5\text{mm}\phi$ の炭酸ガス( $\text{CO}_2$ )レーザービームにより加熱溶融処理した。

【0040】加熱溶融処理後の試作Pdコーティングチューブについて次の解析、評価を実施した。

【0041】(1) 通気性評価；チューブ内に窒素ガス圧 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけ気密試験を実施した結果、ガス漏れは全く生じなかった。

【0042】(2) 水素透過性評価；比較材料として、Pd合金を $30\mu\text{m}$ 減圧プラズマ溶射を行い $800^\circ\text{C}$ 3時間の拡散処理を行って封孔処理を行った分離膜を選定した。この結果、図2に示す如く、上記実施例により製作した分離膜は比較材（比較2）と比較して優れた水素透過性能を有することがわかる。

【0043】(3) 皮膜調査；水素透過性能試験実施後、チューブ断面組織を観察した結果、上記実施例によるPd合金膜は総膜厚で $28\mu\text{m}$ であり、その内、レーザービームにより完全に溶融した厚さは約 $5\mu\text{m}$ であり $23\mu\text{m}$ はトンネル型の気孔を有していた。また、比較材は膜厚約 $26\mu\text{m}$ でありほぼ全膜厚にわたって拡散現象を生じていた。すなわち、本実施例の分離膜では、トンネル型の気孔を有している $23\mu\text{m}$ は多孔体の一部で水素分離膜としては $5\mu\text{m}$ が有効に働いているものと思われる。

【0044】(実施例4) 実施例3と同様に水素分離膜を製造するにあたり、本発明方法を採用した。外径 $20\text{mm}\phi$ （チューブ厚 $0.2\text{mm}$ ）、長さ $300\text{mm}$ のSUS316製金属多孔体（孔の平均径約 $5\mu\text{m}$ ）外表面に水素分離膜としての $80\text{Pd}-20\text{Ag}$ 合金膜を減圧プラズマ溶射により形成した。即ち、金属多孔体本体を真空チャンパ内の回転装置に取付けた後チャンパ内を $1\times 10^{-2}\text{mbar}$ まで真空引きし、引き続きArを導入し $100\text{mbar}$ にてスパッタクリーニングを行い基材表面を清浄化した後更にArを導入し圧力 $80\text{mbar}$ 、プラズマ出力 $45\text{Kw}$ で $80\text{Pd}-20\text{Ag}$ 合金を溶射した。溶射膜厚としては、水素透過係数を考慮し目標を $10\mu\text{m}$ とした。溶射後、このPd-Ag合金膜コーティングチューブについて通気性評価を行った。即ち、チューブ内に窒素ガス圧 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけ気密試験を実施した結果、 $1.5\sim 3.0\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{min.}$ の漏れがあった。引き続き、このPdコーティングチューブ外表面を出力 $300\text{W}$ 、ビーム径 $5\text{mm}\phi$ の $\text{CO}_2$ レーザービームにより表面を加熱溶融処理した。

【0045】加熱熔融処理後の試作Pdコーティングチューブについて次の解析、評価を実施した。

【0046】(1) 通気性評価；チューブ内に窒素ガス圧 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけ気密試験を実施した結果、ガス漏れは全く生じなかった。

【0047】(2) 水素透過性評価；水素透過性を行った結果、図2に示す如く実施例3の分離膜及び比較例2の分離膜に比べてはるかに本実施例の分離膜が優れた透過性能を有することがわかった。

【0048】(3) 皮膜調査；水素透過性試験実施後のチューブ断面組織を観察した結果、本実施例によるPd-Ag合金膜は表面に目標の膜厚 $10\mu\text{m}$ に対し約 $8\mu\text{m}$ で、レーザビームによる溶融層の厚さは約 $3\mu\text{m}$ であった。又、合金状態を確認するため、皮膜表面よりX線回析、断面EPMA解析を行った結果、PdとAgは完全に合金化していると共に結晶構造からも固溶体構造であることが確認された。

【0049】(実施例5) 外径 $20\text{mm}\phi$  (肉厚 $1\text{mm}$ )、長さ $300\text{mm}$ のSUS316金網焼結多孔体チューブの外表面に無欠陥のPd水素分離膜を形成するにあたり、本発明を採用した。最表層が目開き $20\mu\text{m}$ の金網とし、この内側に目開き $53\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、最内層が $300\mu\text{m}$ の積層金網構造とした後、 $1380^\circ\text{C}\times 3$ 時間の条件で焼結した金属多孔体チューブを基材とした。この金属多孔体の表面をスパッタクリーニングした後、バリアーコーティング及び最表層の開口径調整を目的として減圧プラズマ溶射装置を使用し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を約 $10\mu\text{m}$ コーティングした。このときの表面の開口径は約 $5\mu\text{m}$ であった。引き続きこの表面に平均粒径 $20\mu\text{m}$ のPd粉末を減圧プラズマ溶射装置を使用し、圧力 $150\text{mbar}$ 、溶射距離 $270\text{mbar}$ 、電流 $700\text{A}$ で溶射した。溶射膜厚は $10\mu\text{m}$ を目的とした。溶射後Ar雰囲気中で $800^\circ\text{C}\times 3$ 時間の加熱処理を行い皮膜中に存在する微細な欠陥をなくするためシンター処理を実施し、以下の評価を実施した。

【0050】(1) 通気性評価；チューブ内に窒素ガス圧 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけ通気性試験を実施した結果、漏れは皆無であった。

【0051】(2) 水素透過性評価；比較材料として従来より実施している不織布製金属多孔体に無電解Pdめっきを $20\mu\text{m}$ 実施した水素分離膜を選定した。この結果、図3に示す如く、本実施例により製作した分離膜は比較例3と比較して優れた水素透過性能を有することがわかった。

【0052】(3) 皮膜調査；水素透過性能試験後、チューブ断面組織を観察した結果、本実施例による皮膜構成の内、バリアーコーティングとしてコーティングした $\text{Al}_2\text{O}_3$ の膜厚は約 $8\mu\text{m}$ であり、また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射表面の開口径は平均で $6\mu\text{m}$ であった。そして、最表層のPd皮膜の膜厚はほぼ目標通りの $10\mu\text{m}$ であ

り、皮膜中には欠陥は全く認められず、また、基材との反応も皆無であり $\text{Al}_2\text{O}_3$ がバリアーとして役目を十分果たしていることが確認された。

【0053】(実施例6) 実施例5と同様に外径 $20\text{mm}\phi$ 、長さ $300\text{mm}$ のSUS316金網焼結多孔体チューブの外表面に無欠陥の水素分離膜を形成するにあたり、本発明を採用した。使用した基材、即ち、金属多孔体チューブは実施例5と全く同じとした。また、バリアーコーティングについても同様とした。このバリアーコーティングの上に実施例5より更に水素透過性能を向上させる目的でPd-Ag合金の溶射を実施した。合金成分としては水素透過性の最も良いとされている77Pd-23Ag合金とし、平均粒径 $20\mu\text{m}$ の粉末を使用し圧力 $160\text{mbar}$ 、溶射距離 $260\text{mm}$ 、プラズマ出力 $45\text{KVA}$ で減圧プラズマ溶射を実施した。溶射膜厚は $10\mu\text{m}$ を目標とした。溶射後Ar雰囲気中で $800^\circ\text{C}\times 1$ 時間の加熱処理を行い皮膜中に存在する微細な欠陥をなくするためシンター処理を実施し、以下の評価を実施した。

【0054】(1) 通気性評価；チューブ内に窒素ガス圧 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ をかけ通気性試験を実施した結果、漏れは皆無であった。

【0055】(2) 水素透過性評価；比較材料として従来より実施している不織布製金属多孔体に無電解Pdめっきを $20\mu\text{m}$ 実施した水素分離膜を選定した。この結果、図3に示す如く、本実施例により製作した分離膜は比較例3及び実施例5に比較して優れた水素透過性能を有することがわかった。

【0056】(3) 皮膜調査；水素透過性能試験後、チューブ断面組織を観察した結果、本実施例による皮膜構成の内、バリアーコーティングとしてコーティングした $\text{Al}_2\text{O}_3$ の膜厚は約 $8\mu\text{m}$ であり、また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射表面の開口径は平均で $6\mu\text{m}$ であった。そして、最表層のPd皮膜の膜厚はほぼ目標通りの $8\mu\text{m}$ であり皮膜中には欠陥は全く認められず、また、基材との反応も皆無であり $\text{Al}_2\text{O}_3$ がバリアーとして役目を十分果たしていることが確認された。

【0057】以上説明したような本発明方法による製品は、水素分離膜、各種触媒担体として使用でき、また、本発明方法は無気孔で優れた密着力を有する触媒やガス分離膜の製造にも応用できる。

【0058】ガス分離効率を向上させることにより発電能力向上を図る場合、チューブ内外の差圧を大きくする必要がある。このように差圧を大きくすると、実施例1, 2では、ガス漏れを生じることになるが、実施例3, 4によると大きな差圧においても、漏れを防止できる。なお、この場合、膜を形成後、最表面を瞬間に加熱するのみであるので、基材成分との拡散層が生じず、水素透過性能に優れるものである。

【0059】また、不織布金属多孔体のような表面細孔径が小さい場合は、例えば $10\mu\text{m}$ 厚とすると、差圧2

kgにおいて使用に耐え得る程度のガス漏れとなるが、金網のように細孔径の大きなもの、及びこの表面にセラミックスをコーティングした場合は、10  $\mu$ m厚位では無気孔のものが得られないが、実施例4, 5のように表層を再加熱してシンター現象により無気孔とすることができ。したがって、この方法によると、細孔径が比較的大きな金網を使用できる。これにより、一般に溶射前に被溶射体の活性化のために行うスパッタクリーニングの際に金網が焼損するおそれがなく、また、スパッタクリーニングを行うことができるのでバリアコーティングとしてコーティングするセラミックスの密着性が向上するという効果を奏する。

#### 【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は水素分離膜の製造に減圧プラズマ溶射法を採用しているので、次のような効果を奏する。

- (1) 水素分離膜としての任意な膜組成(合金)が選定できる。
- (2) 高速溶射であるため欠陥のない分離膜が薄膜で製造可能である。
- (3) 膜を形成後加熱処理を実施しないため基材成分との拡散層が生じず、水素透過性能に優れる。
- (4) 表層のPd合金膜は真に必要な厚みのみで形成でき基材への大きな拡散がないため水素透過性に対し効率が良い。

(5) 乾式プロセスであり公害に対する問題がない。

(6) 工程が簡素であることより品質の安定性、量産性、コスト低減が図れる。

【0061】また、ガス分離を向上させることにより発電能力を図る場合、レーザビームにより膜の最表面を加熱溶融させて無気孔膜とすればチューブ内外の差圧を大きくしてもガス漏れを防止できる。このとき、加熱が瞬間的であるので基材成分との拡散層も生じず、水素透過性能に優れる。

【0062】さらに、金属多孔体にセラミックスを溶射した後Pd系合金を溶射し、その後高温加熱処理して無欠陥膜とすると、細孔径が比較的大きい金網を用いることができるので、安価であり、また、製造方法が容易であり、製造方法が容易で製造コストが易く量産性に優れている。また、この場合、金属多孔体表面にバリア材としてのセラミックスがコーティングされているため、高温で長時間使用されても水素分離膜材料との反応が防止できるという効果も奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1, 2の水素透過試験結果を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例3, 4の水素透過試験結果を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例4, 5の水素透過試験結果を示すグラフである。

#### 【図2】

( 7 )

特開平 5 - 7 8 8 1 0

【 図 1 】



【図3】

